

10/523522

DT01 Rec'd PCT/PTC 04 FEB 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Y.NOGUCHI

Appl. No: : Not Yet Assigned

PCT Branch

Filed : Concurrently Herewith

PCT/JP2004/004061

For : POLYMER PARTICLE COATED WITH SILICA, METHOD FOR
PRODUCING THE SAME, AND USE OF THE SAME

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
U.S. Patent and Trademark Office
Customer Service Window, Mail Stop _____
Randolph Building
401 Dulany Street
Alexandria, VA 22314

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 and 365 based upon Japanese Application Nos. 2003-083027, filed 25 March 2003, 2003-337888, filed 29 September 2003 and 2004-021870 filed 29 January 2004. The International Bureau already should have sent certified copies of the Japanese applications to the United States designated office. If the certified copies have not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
Y. NOGUCHI



Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027

Leslie J. Paperner
Reg. No. 33,329

February 4, 2005
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

BEST AVAILABLE COPY

24. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月29日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-337888
[ST. 10/C]: [JP2003-337888]

出 願 人
Applicant(s): 積水化成品工業株式会社

REC'D. 21 MAY 2004

WIPO

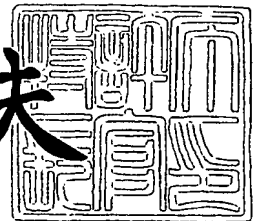
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 030929P831
【提出日】 平成15年 9月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町大字泉 1 2 5 9
 【氏名】 野口 雄司
【特許出願人】
 【識別番号】 000002440
 【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100074332
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤本 昇
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109427
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 活人
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114421
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 薬丸 誠一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114432
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中谷 寛昭
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114410
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大中 実
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 022622
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

透明基材樹脂に光拡散性粒子が配合されてなる光拡散性粒子含有成形体であって、

前記光拡散性粒子は、前記透明基材樹脂との屈折率差が 0.01～0.10 である重合性ビニルモノマー由来の重合体粒子と該重合体粒子の表面に設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなる複合粒子であり、

(式) 拡散光透過率 (%) = 全光線透過率 (%) × ヘイズ (%) × 0.01

で表される拡散光透過率の値が 80 % 以上とされてなることを特徴とする光拡散性粒子含有成形体。

【請求項 2】

前記シリカ被膜は、前記重合体粒子の表面の少なくとも一部が露出するように設けられてなる請求項 1 記載の光拡散性粒子含有成形体。

【請求項 3】

前記光拡散性粒子の配合量は、前記透明基材樹脂 100 重量部に対して 0.1～20 重量部である請求項 1 又は 2 記載の光拡散性粒子含有成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】光拡散性粒子含有成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明基材樹脂に光拡散性粒子が配合されてなる光拡散性粒子含有成形体に関し、詳しくは、該光拡散性粒子として、重合性ビニルモノマー由来の重合体粒子と該重合体粒子の表面に設けられたシリカ被膜とからなる複合粒子が用いられてなる光拡散性粒子含有成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、照明器具カバー、レンズ、導光板、ビデオディスク、プロジェクションテレビ用スクリーン等の光学用部品、化粧品容器、自動販売機の前面板、看板、商品ディスプレイ、卓上容器等の各種成形体に於いては、母材として種々の樹脂、特に、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂が用いられている。

【0003】

ところで、各種成形体に於いては、その意匠性等商品価値を高めるために、樹脂に光拡散性粒子を配合することによって光拡散性の向上が図られている。

【0004】

従来、この種の光拡散性粒子としては、ガラス、炭酸カルシウム、シリカなどの無機粒子、あるいはアクリル樹脂、スチレン樹脂のみからなる樹脂粒子が用いられている。

しかしながら、これらの光拡散性粒子を用いた成形体に於いては、透明性が低下するとともに、光拡散性向上の点に於いても十分とは言い難いという問題を有している。

【0005】

この問題に対して、樹脂粒子中に500nm以下のシリカ粒子を分散させた複合粒子が提案されている（下記特許文献1）。

しかしながら、斯かる複合粒子によれば、光拡散性向上に優れているものの、拡散光の透過率が低くなるという問題がある。

【特許文献1】特開平10-265580号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記従来の問題点に鑑み、本発明は、光拡散性に優れ且つ全光線透過率の低下の少ないものとすることができ、しかも、拡散光の透過効率が低い光拡散性粒子含有成形体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、下記手段により上記課題が解決されることを見出し、本発明を解決するに至った。

即ち、本発明は、透明基材樹脂に光拡散性粒子が配合されてなる光拡散性粒子含有成形体であって、

前記光拡散性粒子は、前記透明基材樹脂との屈折率差が0.01～0.10である重合性ビニルモノマー由来の重合体粒子と該重合体粒子の表面に設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなる複合粒子であり、

(式) 拡散光透過率(%) = 全光線透過率(%) × ヘイズ(%) × 0.01

で表される拡散光透過率の値が80%以上とされてなることを特徴とする光拡散性粒子含有成形体を提供する。

本発明の光拡散性粒子含有成形体は、光拡散性粒子が所定の複合粒子であることから、無機粒子やアクリル樹脂、スチレン樹脂等の樹脂粒子を用いた場合に比して光拡散性に優れ且つ全光線透過率の低下の少ないものとすることができ、しかも、拡散光透過率を80

%以上とすることができる。従って、例えば、これを用いた液晶ディスプレイ等では、バックライトからの光の損失が少ないため消費電力を抑えることができる。

尚、本明細書に於いて、透明には、半透明も含まれる。また、光拡散性粒子とは、樹脂に配合することにより、未配合のものよりも成形体の光拡散性を向上させる粒子を意味する。

【0008】

本発明に於いて、前記シリカ被膜は、前記重合体粒子の表面の少なくとも一部が露出するように設けられてなるものが好ましい。

斯かる構成によれば、複合粒子と透明基材樹脂とのなじみが良好となり、より十分な透明性が維持されたものとなりうる。また、重合体粒子の表面をシリカ被膜で完全に覆った複合粒子を用いた場合に比して、複雑な光の反射及び屈折が起こり、より優れた光拡散性を発現しうる。

【0009】

また、本発明に於いて、前記光拡散性粒子の配合量は、前記透明基材樹脂 100 重量部（紫外線吸収剤等の各種添加剤を除く樹脂成分 100 重量部）に対して 0.1～20 重量部であるものが好ましい。

斯かる範囲であれば、より確実に、光拡散性に優れ且つ全光線透過率の低下が少なく、しかも、拡散光透過率が 80% 以上のものとすることができる。

【発明の効果】

【0010】

以上のように、本発明の光拡散性粒子含有成形体は、光拡散性に優れ且つ全光線透過率の低下の少ないものとすることができ、しかも、拡散光の透過効率が高いという利点を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の好ましい実施の形態について図面を参照しつつ説明する。

本発明の光拡散性粒子含有成形体は、図 1 に例示されるように、透明基材樹脂 1 に光拡散性粒子 2 が配合されて構成されてなり、

(式) 拡散光透過率 (%) = 全光線透過率 (%) × ヘイズ (%) × 0.01

で表される拡散光透過率の値が 80% 以上とされている。

【0012】

前記光拡散性粒子 2 は、前記透明基材樹脂 1 との屈折率差が 0.01～0.10 である重合性ビニルモノマー由来の重合体粒子 2a と該重合体粒子 2a の表面に設けられたシリカ被膜 2b とからなる複合粒子 2 で、好ましくは、球状又は略球状とされている。

前記シリカ被膜 2b は、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物から構成され、好ましくは、図 2 に示すように、前記重合体粒子 2a の表面の少なくとも一部が露出するように設けられ、異方性を有するものとされている。

斯かる構成により、例えば、シリカ単独の球状粒子や、重合体粒子の表面をシリカで完全に覆った球状の複合粒子のような異方性のない粒子に比べ、複雑な光の反射及び屈折が起こり、より優れた光拡散性を発現できるものとなる。

【0013】

本発明の光拡散性粒子含有成形体は、通常、複合粒子と透明基材樹脂とを混合し、溶融混練して、押出成形、射出成形等の成形方法により得られる。

本発明の光拡散性粒子含有成形体に於いて、複合粒子の配合割合は、透明基材樹脂 100 重量部に対して、通常 0.1～20 重量部、好ましくは 0.3～15 重量部、更に好ましくは 1～15 重量部である。配合割合が 30 重量部を上回ると、成形体の製造が難しくなるため好ましくない。また、0.1 重量部を下回ると、拡散光透過率を 80% 以上に調製し難くなり好ましくない。

尚、斯かる配合割合の光拡散性粒子含有成形体は、斯かる割合で透明基材樹脂と複合粒子とを混合し、成形することにより得られる。

【0014】

本発明に於いて、透明基材樹脂としては、通常、熱可塑性樹脂が使用され、該熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸アルキルースチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。

これらの中でも、優れた透明性が求められる場合には、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸アルキルースチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

前記透明基材樹脂は、前記重合体粒子との屈折率差が0.01~0.1の範囲、好ましくは0.02~0.1の範囲となるものが選択されて用いられる。

屈折率差が0.01未満である場合、十分なヘイズが得られず、拡散光透過率が80%未満となり好ましくない。また、屈折率差が0.1より大きくなる場合、成形体の光拡散性が高くなりすぎ、全光線透過率が著しく低下する。

尚、前記透明基材樹脂には、紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤、フィラー等の添加剤が微量添加されていてもよい。

【0015】

本発明の複合粒子に於いて、重合体粒子とシリカ被膜との割合は、重合体粒子100重量部に対して、シリカ被膜が10~500重量部が好ましく、20~300重量部が好ましい。

斯かる複合粒子は、例えば、上記の如き配合割合で重合性ビニルモノマーとポリアルコキシシロキサンオリゴマーとを含むモノマー組成物を調製し、懸濁重合で重合性ビニルモノマーを重合させた後、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを縮合させることにより得られる。

【0016】

前記重合性ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、n-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレン及びその誘導体、

エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、

塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニル等のハロゲン化ビニル類、

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、

【0017】

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、

【0018】

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のアクリル酸もしくはメタクリル

酸誘導体、

場合によってはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸も使用できる。

【0019】

またビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタリン塩等を本発明の効果を妨げない範囲で1種もしくは2種以上組み合わせて使用することもできる。

【0020】

これらの中でも、コストの面で安価なスチレン又はメタクリル酸誘導体が好ましい。

前記重合体粒子は、重合体が架橋されていても架橋されていなくともよいが、耐溶剤性が要求される場合には、架橋されているものが好ましい。

架橋に用いられるモノマーとしては、例えば、重合性ビニルモノマーたるエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン等の2つ以上の官能基を持つモノマーを挙げることができる。

【0021】

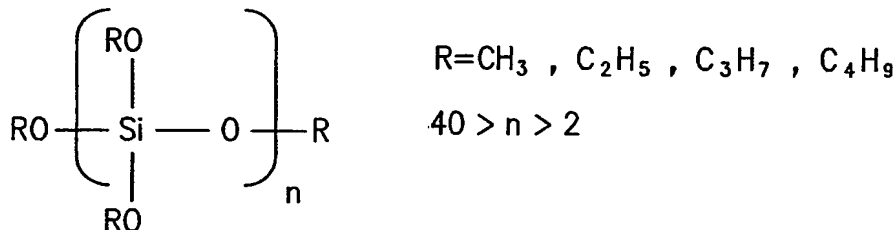
尚、前記重合体粒子には、例えば、紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤等の各種添加剤がそれぞれ重合体粒子100重量部に対して1重量部未満であれば含まれていてもよい。

【0022】

前記ポリアルコキシシロキサンオリゴマーは、通常、重合性ビニル系モノマーに不活性（共重合しないことを意味する）であり、該ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしては、以下に示すような構造式のものが挙げられる。

【0023】

【化1】



【0024】

例えば、ポリメトキシシロキサン、ポリエトキシシロキサン、ポリプロポキシシロキサン、ポリブトキシシロキサン等のオリゴマーが挙げられる。これらの中でも、難水溶性で、樹脂との相分離が良好であるポリメトキシシロキサンオリゴマー、ポリブトキシシロキサンオリゴマーが好ましく、特に、重量平均分子量が300～3000のポリメトキシシロキサンオリゴマー、ポリブトキシシロキサンオリゴマーが好ましい。

【0025】

テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等の上記分子式で $n=1\sim 2$ であるような低分子量アルコキシシロキサンでは、官能基の加水分解時（縮合時）に、水溶性が強くなるため、モノマー滴中に安定に存在させることが難しく好ましくない。また、上記分子式で $n=40$ 以上となるようなポリアルコキシシロキサンオリゴマーは、縮合性や重合性ビニル系モノマーとの相溶性が低下するので好ましくない。

【0026】

本発明に於いては、前記重合性ビニルモノマーがスチレン又はメタクリル酸誘導体で且つアルコキシシロキサンオリゴマーがポリメトキシシロキサンオリゴマー又はポリブトキシシロキサンオリゴマーであるものが好ましい。

【0027】

尚、これらのポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物には、紫外線吸収等の機能付加の目的で、珪素系以外の加水分解性アルコキシ金属化合物が添加されていてもよい。

【0028】

本発明に於いて、前記複合粒子は、その大きさ及び形状が特に限定されるものではないが、成形体が、看板や容器等として用いられる場合には、粒子直径 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、成形体が、光学部品、特に、液晶ディスプレイやプロジェクションテレビ等に於いて高精細な画像表示等の精密さが求められる光学部品に用いられる場合には、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

$3 \sim 50 \mu\text{m}$ であれば、より均一な拡散光や高い全光線透過率を得られ、また、ディスプレイ等の高精細な画像が求められる分野に於いては、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ とより小さい粒子の方が精細な画像が得られるためである。

複合粒子の粒子直径は、後述する製造方法に於いて、モノマー組成物と水との混合条件、懸濁安定性や界面活性剤等の添加量及び上記攪拌機の攪拌条件、分散条件を調整することにより調整しうる。

【0029】

尚、本発明の光拡散性粒子含有成形体は、本発明の効果を阻害しない範囲に於いて、前記複合粒子に加えて、樹脂粒子（樹脂単独の粒子）や無機粒子が配合されていてもよい。

【0030】

本発明の好ましい光拡散性粒子含有成形体は、上記の如き構成であるが、以下、該光拡散性粒子含有成形体の好ましい製造方法を（１）～（３）の行程に分けて説明する。

（１）（モノマー組成物の調製）

先ず、重合性ビニルモノマー、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの他、重合性ビニルモノマーを重合させるための重合開始剤やその他の成分を配合して、モノマー組成物を調製する。

ここで、重合性ビニルモノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしては、既述のものを使用できる。

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの配合量は、重合性ビニル系モノマー 100 重量部に対して、10～500 重量部が好ましく、更に好ましくは 20～300 重量部である。10 重量部未満の場合、本発明の被覆状態に被覆することが困難であり、500 重量部より多い場合、重合体粒子が一部露出した状態になりにくいため好ましくない。

【0031】

重合開始剤としては、例えば、水系懸濁重合に用いられる油溶性の過氧化物系重合開始剤あるいはアゾ系重合開始剤を使用できる。

具体的には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシaid、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキシaid、シクロヘキサノンパーオキシaid、*t*-ブチルハイドロパーオキシaid、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシaid等の過氧化物系重合開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 3-ジメチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル）2, 2'-アゾビス（2-イソプロピルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、（2-カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス（4-シアノバレリン酸）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤が挙げられる。

【0032】

これらの中でも、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルが、重合開始剤の分解速度が速い等の点で好ましい。

重合開始剤の添加量は、重合性ビニルモノマー 100 重量部に対して、0.01～10 重量部が好ましく、更に好ましくは 0.1～5.0 重量部である。

【0033】

(2) (複合粒子の製造)

次いで、調製されたモノマー組成物を用い、例えば、水性媒体中で水系懸濁重合を行うことにより重合性ビニルモノマーを重合させ、更に、ポリアルコキシシロキサンを縮合させて複合粒子とする。

詳しくは、先ず、水性媒体としては、水、又は水とアルコールのような水溶性溶媒との混合媒体を用いる。

水性媒体の使用量は、懸濁重合粒子の安定化を図るために、通常、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーの合計 100 重量部に対して、100～1000 重量部とするのが好ましい。

【0034】

尚、前記水性媒体に、水系での乳化粒子の発生を抑えるために、亜硝酸塩類、亜硫酸塩類、ハイドロキノン類、アスコルビン酸類、水溶性ビタミン B 類、クエン酸、ポリフェノール類等の水溶性の重合禁止剤を添加してもよい。

更に、必要に応じて懸濁安定剤を添加してもよい。懸濁安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等難水溶性無機化合物の分散安定剤等が挙げられる。これらの中でも、第三リン酸カルシウムや複分解生成法によるピロリン酸マグネシウムやピロリン酸カルシウム、コロイダルシリカは、重合体粒子を安定して得ることが可能であるため好ましい。

【0035】

また、上記懸濁安定剤と、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤とを併用することも可能である。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ等の脂肪酸油、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0036】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンーオキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

【0037】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0038】

両性イオン界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノオキサイドや、リン酸エステル系又は亜リン酸エステル系界面活性剤が挙げられる。

【0039】

これら懸濁安定剤や界面活性剤を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用して得られ

る重合体粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その懸濁安定剤の選択や使用量を適宜調整し使用する。通常、懸濁安定剤の添加量を重合性ビニル系モノマー100重量部に対して0.5～15重量部、界面活性剤の添加量を水性媒体100重量部に対して0.001～0.1重量部とする。

【0040】

このように各種添加剤の添加された水性媒体にモノマー組成物を添加し、分散させる。

モノマー組成物の分散方法としては、例えば、水性媒体中にモノマー組成物を直接添加し、プロペラ翼等の攪拌力によりモノマー滴として水性媒体に分散させる方法、ローターとステーターから構成される高せん断力を利用する分散機であるホモミキサー、もしくは超音波分散機等を用いて分散させる方法等を採用することができる。また、粒子径を略均一にそろえられる好ましい方法として、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー等のモノマー液滴同士の衝突や機壁への衝突力を利用した高圧型分散機やMPG（マイクロポーラスガラス）多孔膜を通してモノマー組成物を水性媒体中に圧入させる等の方法も採用することができる。

尚、分散により、水性媒体中のモノマー組成物は、通常、モノマー滴として球状となる。

【0041】

更に、モノマー組成物が分散した水性媒体を、加熱することにより懸濁重合を開始させる。

重合反応中、好ましくは水性媒体を攪拌する。攪拌は例えば、モノマー滴の浮上や重合後の粒子の沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。懸濁重合に於いて、好ましくは重合温度を30～100℃程度、更に好ましくは、40～80℃程度にする。そしてこの重合温度を保持する時間として、好ましくは0.1～20時間程度とする。

なお、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーの沸点が重合温度付近又は重合温度以上である場合には、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーが揮発しないように、オートクレーブ等の耐圧重合設備を使用して、密閉下あるいは加圧下で重合させるのが好ましい。

【0042】

重合後、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを縮合させる。

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合方法としては、酸触媒や塩基触媒を用いた脱水縮合が挙げられる。酸触媒及び塩基触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、クエン酸、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、フェノール系化合物等の有機酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硝酸アンモニウム等の無機塩基、更には、アミン系化合物、アミド系化合物等の有機塩基等を用いることができる。なお、製造容器が鋼製やステンレス製である場合、腐食等の面から、塩基性の水酸化ナトリウムやアンモニア等を用いるのが好ましい。触媒の添加量は、ポリアルコキシシロキサンオリゴマー100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。より好ましくは、1～15重量部である。

【0043】

縮合後、必要に応じて、懸断安定剤を塩酸等により分解し、シリカ被覆重合体粒子を吸引過、遠心脱水、遠心分離、加圧脱水等の方法により含水ケーキとして分離し、更に、得られた含水ケーキを水洗し、乾燥して目的の複合粒子とする。

【0044】

上記複合粒子の製造方法によれば、該方法が高せん断力を加えてシリカ粒子を重合体粒子に被覆する方法ではないため、T_g（ガラス転移点）が80℃より低い耐熱性のない重合体の粒子でも容易に被覆することができる。なお、T_gが80℃より低い重合体としては、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸n-ブチル、ポリアクリル酸イソブチル、ポリアクリル酸ラウリル、ポリアクリル酸ステアリル、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸n-ブチル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸ラウリル、ポリメタクリル酸ステアリル、ポリメタクリル酸2-エチ

ルヘキシル等が挙げられる。

【0045】

(3) (成形による光拡散性粒子含有成形体の製造)

最後に、得られた複合粒子と基材透明樹脂とを混合し熔融混練して、押出成形、射出成形等の成形方法により所定の形状に成形して、光拡散性粒子含有成形体とする。

【実施例】

【0046】

本発明の拡散性粒子含有成形体に於いて、全光線透過率、ヘイズの測定等は、以下の方法により行った。

(全光線透過率、ヘイズ、拡散光透過率の測定)

成形品の全光線透過率およびヘイズを、ヘイズメーター (日本電色株式会社製「NDH-2000」JIS K7105に準拠) により測定した。

また、拡散光透過率は、全光線透過率のうちの拡散光が占める割合であり、該拡散光透過率を

拡散光透過率 (%) = 全光線透過率 (%) × ヘイズ (%) × 0.01
で示される式により求めた。

(粒子直径の測定)

粒子直径は、コールターカウンター法により測定した。

コールターカウンター法とは、コールター原理と呼ばれる電気抵抗法によって粒子直径を測定する方法である。

この方法は、詳しくは、電解液中で、アパチャーチューブのアパチャー (細孔) の両側に電極を置いて電流を流し、電解液中に測定する粒子を懸濁させて、アパチャーチューブ内部よりマノメーターで電解液を吸引し、アパチャーを通過する際に、粒子体積に相当する電解液が置換され、両電極間に抵抗が生じるが、この抵抗変化量がアパチャーを通過する粒子の体積に比例するため、これを検知、計算して粒子直径の体積平均粒子径を求めるという方法である。

具体的には、Coulter Electronics Limited発行のREFERENCE MANUAL FOR THE COULTER MULTISIZER(1987)に従って、100 μmの径のアパチャーを用いてキャリブレーションを行い測定した。より具体的には、粒子直径測定装置として、コールターマルチサイザーII及びサンプリングスタンドIIAより構成されたもの (ベックマンコールター社製) を用い、粒子0.1gを0.1%ノニオン界面活性剤溶液10ml中にタッチミキサーと超音波を用いて予備分散し、これを、サンプリングスタンドIIに備え付けの300mlのISOTON II (ベックマンコールター社製: 測定用電解液) を入れたビーカーに、緩く攪拌しながらスポイトで添加して、本体画面の濃度計が10%前後になるように調製し、粒子10万個の体積平均粒子径の測定を行った。

(屈折率測定方法)

1. 重合体粒子の屈折率測定方法

スライドガラス上に、重合体粒子を0.001gのせ、刊行物「アタゴ屈折計データブック」(株式会社アタゴ発行) より任意に選出した屈折率の液体有機化合物0.2mlで該粒子を分散させ、サンプルプレートを作製した。

次に、各サンプルプレートを光学顕微鏡にセットし、光源にナトリウムランプを用いて観察し、各液体有機化合物の屈折率既知の温度に於いて、粒子の輪郭が見えなくなることを確認し、このとき用いた液体有機化合物の屈折率を、粒子の屈折率とした。

尚、液体有機化合物及びその屈折率として、上記刊行物には、例えば、

「フリフリルアミン (17℃) . . . 屈折率 1.4900、

p-ジエチルベンゼン . . . 屈折率 1.4948」

と記載されているが、屈折率としては、小数点第4位を四捨五入したものを採用した。ま

た、p-ジエチルベンゼンの如く、特に温度が記載されていないものについては、20℃に於いて粒子の輪郭の有無を確認した。

下記製造例に於いては、各製造例と同様に別途調製したモノマー組成物を用い、それぞれモノマーをラジカル重合させて重合体粒子とした後、ポリシロキサンオリゴマーを縮合させずに、該重合体粒子を取り出し、トルエンを用いて洗浄し、ポリシロキサンオリゴマーを完全に洗い流したものを対象として上記の如く屈折率を測定した。

2. 透明基材樹脂の屈折率測定方法

透明基材樹脂を粒子状（1粒辺り1mg以下程度）に粉碎したものを、上記重合体粒子の場合と同様の方法により測定した。

（複合粒子の被覆状態の確認方法）

複合粒子の水分散体を、一滴スライドガラス上に滴下し、ナトリウムランプを光源とした顕微鏡（使用レンズ：600倍）にて、複合粒子を目視観測する方法により、重合体粒子が露出しているか否か確認した。

【0047】

製造例1

水性媒体たる水200gに対し、懸濁安定剤として複分解法によるピロリン酸マグネシウム5gを混合させて、500mlセパラブルフラスコに入れ、更に、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.04g、重合禁止剤として亜硝酸ナトリウム0.02gを分散媒に溶解させた。

別途、単官能性の重合性ビニル系モノマーとしてメタクリル酸メチル56gとジビニルベンゼン14g、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS57（三菱化学社製：平均分子量1300～1500、前記構造式中Rはメチル、nの平均は15～18）30g、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.25gを均一に溶解して、モノマー組成物を調製した。

このモノマー組成物を、前記セパラブルフラスコ内の分散媒に加え、ホモミキサー（IKA社製 商品名：ULTRA TURRAX T-25）にて8000rpmで約10秒間攪拌して、モノマー組成物を微分散させた。次いで、セパラブルフラスコに攪拌翼、温度計及び還流冷却器を取り付け、窒素置換後、60℃の恒温水槽（ウォーターバス）中に設置し、セパラブルフラスコ内を攪拌速度200rpmで攪拌し続け、セパラブルフラスコ内のモノマー組成物を加えた分散媒の温度が60℃になってから10時間懸濁重合を行うことで重合性ビニル系モノマーを重合させた。次いで、水酸化ナトリウム2gを添加して、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合を行った。

次いで、セパラブルフラスコを恒温水槽より取り出し、セパラブルフラスコ内を攪拌しながらセパラブルフラスコ内の反応液を室温まで冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して懸濁安定剤を分解し、濾紙を用いたブフナー漏斗で吸引濾過し、1.2Lのイオン交換水で洗浄することにより懸濁安定剤を除去し、乾燥させて、複合粒子を得た。得られた複合粒子は、重合体粒子の表面の一部が露出していた。また、粒子直径は20μm、重合体粒子の屈折率は1.510であった。

【0048】

製造例2

重合性ビニルモノマーとしてスチレン56gとジビニルベンゼン20gを用いた以外は、製造例1と同様にして、複合粒子を得た。得られた複合粒子は、重合体粒子の表面の一部が露出していた。また、粒子直径は12μm、重合体粒子の屈折率は1.590であった。

【0049】

製造例3

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS58B15（三菱化学社製：平均分子量1600～1800）を用いた以外は、製造例1と同様にして、複合粒子を得た。得られた複合粒子は、重合体粒子の表面の一部が露出していた。また、粒子

直径は $15\ \mu\text{m}$ 、重合体粒子の屈折率は 1.510 であった。

【0050】

比較製造例 1

攪拌機および温度計を備えた重合器に、ラウリル硫酸ナトリウム $0.05\ \text{g}$ を溶解させた脱イオン水 $500\ \text{g}$ を入れ、第三リン酸カルシウム $50\ \text{g}$ を添加して分散させた。次いで、重合性ビニルモノマーであるスチレン $80\ \text{g}$ とジビニルベンゼン $20\ \text{g}$ とに、過酸化ベンゾイル $0.5\ \text{g}$ とアゾビスイソブチロニトリル $0.5\ \text{g}$ とを溶解させた混合液を、重合器に入れ、T. Kホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）により分散させ、液滴を $12\ \mu\text{m}$ 程度に調整した。次いで、重合器内を 65°C に加熱して攪拌しながら懸濁重合を行った後、冷却した。懸濁液を濾過、洗浄した後、乾燥させて真球状の重合体粒子を得た。この重合体粒子の粒子直径は $12\ \mu\text{m}$ 、屈折率は 1.590 であった。

【0051】

比較製造例 2

重合性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル $80\ \text{g}$ とジビニルベンゼン $20\ \text{g}$ とに変更した以外は、比較製造例 1 と同様にして、真球状の重合体粒子を得た。この重合体粒子の粒子直径は $20\ \mu\text{m}$ 、屈折率は 1.510 であった。

【0052】

比較製造例 3

（重合体含有溶液の製造）

攪拌機、温度計および冷却管を備えた $300\ \text{ml}$ の四つ口フラスコに、テトラメトキシシラン $144.5\ \text{g}$ 、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン $23.6\ \text{g}$ 、水 $19\ \text{g}$ 、メタノール $30\ \text{g}$ およびアンバーリスト 15（ローム・アンド・ハース・ジャパン社製の陽イオン交換樹脂） $5\ \text{g}$ を入れ、 65°C で 2 時間攪拌し反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、冷却管に代えて蒸留塔を取付け、これに冷却管および流出口を設け、常圧下、 80°C まで 2 時間かけて昇温しメタノールの流出がなくなるまで同温度に保持し、反応を更に進行させた。再び、室温まで冷却した後、アンバーリスト 15 を濾過し、数平均分子量が 1800 の重合性ポリシロキサンを得た。

次いで、攪拌機、滴下口、温度計、冷却管および窒素ガス導入口を備えた 1 リットルのフラスコに、有機溶剤としてトルエン $200\ \text{g}$ を入れ、窒素ガスを導入し、攪拌しながらフラスコ内温を 110°C まで加熱した。次いで、上記で得られた重合性ポリシロキサン $20\ \text{g}$ 、メチルメタクリレート $80\ \text{g}$ 、2-エチルヘキシルアクリレート $10\ \text{g}$ 、スチレン $60\ \text{g}$ 、ブチルアクリレート $30\ \text{g}$ および 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル $6\ \text{g}$ を混合した溶液を滴下口より 2 時間かけて滴下した。滴下後も同温度で 1 時間攪拌を続けた後、1, 1'-ビス（ t -ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン $0.4\ \text{g}$ を 30 分おきに 2 回添加し、さらに 2 時間加熱して共重合を行い、数平均分子量が 12000 の重合体がトルエンに溶解した重合体含有溶液を得た。得られた溶液中の固形分は 49.5 重量% であった。

（複合粒子分散体の製造）

攪拌機、2 つの滴下口（滴下口 1 および 2）および温度計を備えた 1 リットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチル $496\ \text{g}$ 、メタノール $124\ \text{g}$ を入れておき、内温を 20°C に調整した。次いで、フラスコ内を攪拌しながら上記で得られた重合体含有溶液 $10\ \text{g}$ およびテトラメトキシシラン $100\ \text{g}$ の混合液（溶液 A）を滴下口 1 から、水 $30\ \text{g}$ 、25% アンモニア水 $30\ \text{g}$ およびメタノール $60\ \text{g}$ の混合液（溶液 B）を滴下口 2 から、1 時間かけて滴下した。滴下後、同温度まで 2 時間攪拌し続けた。更に、 $110\ \text{mmHg}$ の圧力下、フラスコ内温を 100°C まで昇温し、アンモニア、メタノール、トルエン、酢酸ブチルを固形分濃度が 30 重量% となるまで留去し、重合体及びシリカの複合粒子が酢酸ブチルに分散した分散体を得た。

（複合粒子の製造）

攪拌機、不活性ガス導入管、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに、ポリビニルアルコール（PVA-205、クラレ（株）製） $0.5\ \text{g}$ を溶解した脱イオン水 $900\ \text{g}$

を仕込んだ。次いで、メタクリル酸メチル75g、エチレングリコールジメタクリレート19g、上記複合粒子分散体20gおよびアゾビスイソブチロニトリル1gを配合した混合物をフラスコに仕込み、T. K. ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製）により3000rpmで5分間攪拌して、均一な懸濁液を調製した。

次いで、窒素ガスを吹き込みながら75℃に加熱し、この温度で5時間攪拌を続けて重合反応を行った後、冷却、懸濁液の濾過、洗浄、乾燥を行って複合粒子を得た。この複合粒子は、重合性ビニルモノマー由来の重合体粒子中に、シリカ粒子が分散している構造を有していた。また、平均粒子径は12 μ m、屈折率は1.510であった。

【0053】

比較製造例4

重合性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル66.5gとジビニルベンゼン3.5gとに変更した以外は、製造例1と同様にして、複合粒子を得た。得られた複合粒子は、重合体粒子の表面の一部が露出していた。また、粒子直径は15 μ m、重合体粒子の屈折率は1.495であった。

【0054】

実施例1

製造例1で得られた複合粒子を、メタクリル酸メチル樹脂（住友化学株式会社製MG-5、屈折率1.49）300gに対して30g添加し、フードミキサーにて3分間ブレンダー後、射出成形機に供給して射出成形し、長さ100mm、幅50mm、厚さ2mmの成形体を得た。

この成形体の前項製造透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を、それぞれ上記方法により測定した。結果を下記表1に示した。

【0055】

実施例2

複合粒子の添加量を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して45gとした以外は実施例1と同様にして、成形体を得た。更に、実施例1と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表1に示した。

【0056】

実施例3

複合粒子として、製造例2で得られた複合粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して3g用いた以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。更に、実施例1と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表1に示した。

【0057】

実施例4

複合粒子として製造例3の複合粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して30g用いた以外は、実施例1と同様にして、成形体を得た。更に、実施例1と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表1に示した。

【0058】

比較例1

複合粒子に代えて、比較製造例1で得られた重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して3g用いた以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。更に、実施例1と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表1に示した。

【0059】

比較例2

複合粒子に代えて、比較製造例2で得られた重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して30g用いた以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。更に、実施例1と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表1に示した。

【0060】

比較例 3

複合粒子として、比較製造例 3 で得られた複合粒子を、メタクリル酸メチル樹脂 300 g に対して 45 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得た。更に、実施例 1 と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 1 に示した。

【0061】

比較例 4

粒子を配合せず、メタクリル酸メチル樹脂のみを用いて実施例 1 と同様にして成形体を得た。更に、実施例 1 と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 1 に示した。

【0062】

比較例 5

複合粒子として、比較製造例 4 で得られた複合粒子を、メタクリル酸メチル樹脂 300 g に対して 45 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得た。更に、実施例 1 と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 1 に示した。

【0063】

【表 1】

	全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)	拡散光透過率 (%)
実施例 1	83.17	97.55	81.13
実施例 2	81.79	98.77	80.78
実施例 3	89.25	90.21	80.51
実施例 4	82.95	98.23	81.48
比較例 1	81.56	87.78	71.59
比較例 2	76.32	94.38	72.03
比較例 3	76.21	96.59	73.61
比較例 4	92.34	0.83	0.77
比較例 5	85.68	54.43	46.64

【0064】

表 1 から明らかなように、本発明の光拡散性粒子含有成形体は、従来の重合体粒子や複合粒子の配合されたものに比べ、高い全光線透過率を保持し、高いヘイズが得られている為、拡散光透過率が 80% 以上と高く、効果的に拡散光が透過しているものと認められる。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の光拡散性粒子含有成形体は、照明器具カバー、レンズ、導電板、ビデオディスク、プロジェクションテレビ用スクリーンなどの光学用部品、化粧品容器、自動販売機の前面板、看板、商品ディスプレイ、卓上容器などに用いられうる。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図 1】シート状に成形された一実施形態の光拡散性粒子含有成形体を示す概略断面図。

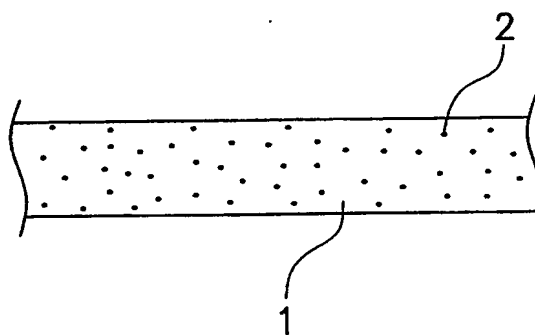
【図 2】同実施形態に於ける複合粒子を示す概略断面図。

【符号の説明】

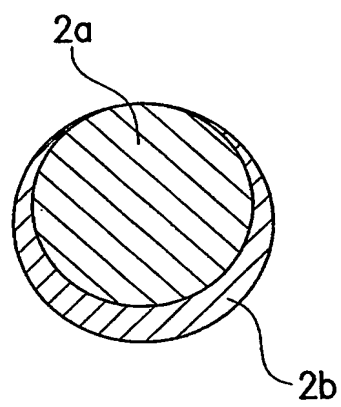
【 0 0 6 7 】

- 1 . . . 透明基材樹脂
- 2 . . . 複合粒子（光拡散性粒子）
- 2 a . . . 重合体粒子
- 2 b . . . シリカ被膜

【書類名】図面
【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光拡散性に優れ且つ全光線透過率の低下の少ないものとすることができ、しかも、拡散光の透過効率が低い光拡散性粒子含有成形体を提供する。

【解決手段】 本発明は、透明基材樹脂に光拡散性粒子が配合されてなる光拡散性粒子含有成形体であって、

前記光拡散性粒子は、前記透明基材樹脂との屈折率差が0.01～0.10である重合性ビニルモノマー由来の重合体粒子と該重合体粒子の表面に設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなる複合粒子であり、

(式) 拡散光透過率(%) = 全光線透過率(%) × ヘイズ(%) × 0.01
で表される拡散光透過率の値が80%以上とされてなることを特徴とする光拡散性粒子含有成形体を提供する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 3 7 8 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 4 4 0]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 5 年 8 月 1 0 日
住所変更
大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号
積水化成品工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.